

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-237142

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 F 291/00		C 0 8 F 291/00
2/22		2/22
2/44		2/44
265/00		265/00
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02
		Z
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-52515	(71) 出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月21日	(72) 発明者	加藤 仁 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	神谷 大介 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	太田 博之 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 感熱粘着剤組成物の製造方法および感熱粘着シート

(57) 【要約】

【課題】 常温では非粘着性または粘着性が極めて低く、一方、加熱した場合に粘着性を発現する、粘着シートおよび粘着テープなどに有用な感熱粘着剤組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】 下記共重合体 (a) の存在下に、(メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分とする、ガラス転移温度が -30°C 以下の重合体を与えるラジカル重合性単量体を乳化重合させることを特徴とする感熱粘着剤組成物の製造方法。

○共重合体 (a) : α , β -エチレン性不飽和カルボン酸および疎水性のラジカル重合性単量体単位を主構成単位とする共重合体であって、該共重合体中のカルボキシル基の一部または全量が塩基で中和されている、ガラス転移温度が $-20\sim-15^{\circ}\text{C}$ の水溶性または水分散性の共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記共重合体(a)の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする、ガラス転移温度が -30°C 以下の重合体を与えるラジカル重合性単量体を乳化重合させることを特徴とする感熱粘着剤組成物の製造方法。

○共重合体(a)： α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単位および疎水性のラジカル重合性単量体単位を主構成単位とする共重合体であって、該共重合体中のカルボキシル基の一部または全量が塩基で中和されている、ガラス転移温度が -20°C ～ -15°C の水溶性または水分散性の共重合体。

【請求項2】請求項1記載の製造方法により得られた感熱粘着剤組成物よりなる粘着剤層を有する感熱粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エマルジョン型粘着剤組成物の製造方法および該組成物から得られる感熱粘着シートに関する。さらに詳しくは、常温または 60°C 以下で乾燥させた塗膜は非粘着性であるかまたは極めて粘着性が低く、一方、加熱すると粘着性を発現するという性質を有し、かつ耐水性および耐湿性に極めて優れた感熱粘着剤組成物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】通常、粘着シートには粘着面に剥離紙(離型紙)が被覆され、保存、流通および販売などがなされている。また、粘着テープのような巻上げ式の製品では、使用時に巻き戻しが可能なように、裏面が剥離処理された基材が用いられている。しかしながら、粘着シートを物品に貼った後は、剥離紙は不要なものとなるものであり、省資源の点や低コスト化等の理由から、剥離紙の不要な粘着シートが求められている。さらに、粘着テープにおいても基材としてその裏面に剥離処理を施していないものを用いることができれば、粘着テープ基材の製造工程を簡略化することができ、しかも低コスト化が可能になる。

【0003】剥離紙の不要な粘着シートとして、ディレドタック型粘着剤を塗工した感熱粘着シート(特公昭62-21835号および特開平6-10084号公報等)が知られており、同公報には、ディレドタック型粘着剤として、フタル酸ジシクロヘキシル等の固体可塑剤またはその表面をコロイドによりコーティングしたものを、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂に混合した粘着剤が開示されている。そして、これらの刊行物には、それらの粘着剤が常温では非粘着性であり、加熱により可塑剤が融解し粘着力が発現すると記載されている。

【0004】しかしながら、固体可塑剤が配合された上記ディレドタック型粘着剤においては、以下の(イ)

～(ニ)に挙げるような種々の問題があり、限られた特殊な用途にしか使用できないのが現状である。

(イ) 固体可塑剤の結晶化が進んだ後は、粘着力がなくなるため、一度被着体から剥がすと、再度被着体に貼着することができない。

(ロ) 粘着性を発現させる加熱温度が固体可塑剤の融点に依存するため、加熱温度を自由に設定できない。

(ハ) 結晶化が進んだ後は粘着剤が硬くなり柔軟性を失うため、粘着シートを被着体に貼着した後に被着体を曲げたり、被着体に振動を与えると、粘着剤層が被着体に追従できず、剥離する危険がある。

(ニ) 粘着シートに用いられる基材が上質紙等の場合には、該粘着シートの加熱時にシート表面に可塑剤が滲み出しやすい。

【0005】さらに、上記の問題点を改良したディレドタック型粘着剤組成物(特開平8-269420号公報)が提案され、同公報には、ガラス転移温度が 20°C 以上のカルボキシル基を含有する樹脂含有溶液とガラス転移温度が -30°C 以下のアクリル系樹脂水性エマルジョンからなる組成物が開示され、その粘着剤組成物は常温では非粘着性であり、加熱により粘着力が発現すると記載されている。

【0006】しかしながら、前記ディレドタック型粘着剤組成物は、粘着性発現温度が高いため、熱ロールを使用して高速で瞬間的に粘着性を発現させ貼り付けを行う用途には向かず、限られた特殊な用途にしか使用できない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、常温では非粘着性であるかまたは粘着性が極めて低く、そのため剥離紙や基材裏面の剥離処理などのような粘着剤層に対する剥離処理を必ずしも行わなくても商品としてそのまま取り扱うことができ、一方、加熱した場合に粘着性を発現して、粘着シートおよび粘着テープなどに有効に使用することのできる感熱粘着剤組成物の製造方法を提供することである。すなわち、従来のディレドタック型粘着剤における問題点(イ)～(ニ)がなく、さらに、比較的低い温度で粘着性が発現される感熱粘着剤組成物の製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、塩基で中和されたカルボキシル基を有する特定の共重合体の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする特定のラジカル重合性単量体を乳化重合させて得られる水性エマルジョンが、常温では粘着性を全く示さず、または粘着性を殆ど示さず、加熱した場合に粘着性を発現するだけでなく、前記共重合体と(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする水性エマルジョンを単なる混合させた場合と比較して、その耐水性および耐

湿性が格段優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、下記共重合体(a)の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする、ガラス転移温度が -30°C 以下の重合体を与えるラジカル重合性単量体を乳化重合させることを特徴とする感熱粘着剤組成物の製造方法である。

○共重合体(a)： α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単位および疎水性のラジカル重合性単量体単位を主構成単位とする共重合体におけるカルボキシル基の一部または全量が塩基で中和されている、ガラス転移温度が-

$$1/T_g = \{W(a)/T_g(a)\} + \{W(b)/T_g(b)\} + \dots \quad (1)$$

上記の式中；

T_g = 重合体の T_g (絶対温度)

$W(a)$ = 重合体における単量体(a) からの構造単位の重量分率

$W(b)$ = 重合体における単量体(b) からの構造単位の重量分率

$T_g(a)$ = 単量体(a) の単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度)

$T_g(b)$ = 単量体(b) の単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度)

【0012】本発明における共重合体(a)の T_g は -20°C ～ 15°C であり、好ましくは -10°C ～ 15°C であり、より好ましくは 0°C ～ 13°C である。 T_g が -20°C 未満であると、得られる粘着剤層が室温下で乾燥しても非粘着性または低粘着性にならず、 15°C を越えると、得られる粘着剤層の粘着力を発現させるための温度が高くなり、高速で粘着力を発現させることが困難となる。

【0013】共重合体(a)の構成成分の1つである α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸および無水マレイン酸等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。共重合体(a)においては、塩基で中和する前の共重合体(中和前共重合体)の酸値が、中和前共重合体1g当たり30～260mg KOHであることが好ましく、中和前共重合体の酸価が、中和前共重合体1g当たり30mg KOH未満であると、これを塩基で中和しても水に良好に溶解または分散し得る共重合体を得ることが困難になり、一方、260mg KOH/gを超えると耐水性が劣ったものとなる。前記好ましい酸価を与える α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の使用量は、不飽和カルボン酸の種類によって異なるが、中和前共重合体の製造に用いられる全単量体の合計重量に基づいて、3～40重量%程度である。

【0014】共重合体(a)の構成成分である疎水性のラジカル重合性単量体としては、水100gに対する溶解度が2g以下のものが好ましく、例えば、メタクリル

20°C ～ 15°C の水溶性または水分散性の共重合体。さらに、第2発明は、前記製造方法により得られた感熱粘着剤組成物よりなる粘着剤層を有する感熱粘着シートである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳しく説明する。なお、本発明における重合体のガラス転移温度(以下「 T_g 」と略記することがある)は、以下の計算式(1)から求められる値である。

【0011】

【数1】

酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n -プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n -ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸 n -オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸 n -ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルおよび(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル等の(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、ビニルトルエンおよび α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；メタクリロニトリル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、エチレンおよびトリクロルエチレン等を挙げることができ、これらの単量体の1種または2種以上を使用することができる。これらの中でも、炭素数1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル類が好ましく用いられる。上記疎水性単量体の使用量は、共重合体(a)を構成する全単量体の合計量を基準にして30～80重量%が好ましい。

【0015】また、前記 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸以外の親水性ラジカル重合性単量体を必要に応じて使用することもでき、かかる親水性ラジカル重合性単量体としては、アクリル酸メチル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アミド、 N -メチロールアクリルアミド、メタクリル酸グリシジル、スチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩ならびに2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩等が挙げられる。

【0016】共重合体(a)の製造に際しては、前記式(1)に基づいて計算される共重合体(a)の T_g が -20°C ～ 15°C となるように、 α 、 β -エチレン性不飽和

カルボン酸、疎水性のラジカル重合性単量体および必要に応じて用いる α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸以外の親水性のラジカル重合性単量体の種類および使用割合を選択する。

【0017】前記中和前共重合体を得るための重合法としては、ラジカル重合開始剤を用いる方法および放射線照射による重合方法などの公知の方法を使用できるが、ラジカル重合開始剤を用いる方法が、重合操作の容易性および分子量調節の容易性などの点から好ましい。また、重合法としては溶液重合法、バルク重合法、懸濁重合法、乳化重合法および沈殿重合法などが挙げられるが、これらの中でも、溶液重合法および乳化重合法が好ましい。溶液重合法では、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸およびその他の共重合性単量体を有機溶媒に溶解させ、適当なラジカル重合開始剤を用いて重合を行うことによって中和前共重合体を円滑に得ることができる。乳化重合法では、例えば、特開平6-271779号公報に開示されている方法に準じて、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸およびその他の共重合性単量体を乳化剤と共に水に混合分散させて単量体エマルジョンを調製した後、反応器に連続添加しながら、適当なラジカル重合開始剤を用いて重合を行うことによって中和前共重合体を円滑に得ることができる。

【0018】均質で安定な共重合体(a)を得るためには、可能な限り反応系中の単量体比率を一定に保つように単量体の滴下速度をコントロールすることが望ましい。具体的には、共重合性が乏しく反応性の低い単量体を重合の初期にその一部または全量を反応器中に仕込み、そして反応速度の速い単量体を反応の途中に滴下する方法、反応速度の遅い単量体の一部と反応速度の速い単量体の一部を反応器に仕込んでおいて反応速度の速い単量体の消費速度に合わせて反応速度の遅い単量体を反応器中に滴下する方法などを採用することによって均質な共重合体(a)を得ることができる。

【0019】溶液重合で好ましく用いられる有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチルおよび酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶媒；ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、ヘキサンおよびヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ノルマルブチルセロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパンおよびグリセリン等のアルコール系溶媒；テトラヒドフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびヘキサメチルホスホアミド等を挙げることができ、これらの中でも、メチルエチルケトンおよびイソプロピルアルコールがより好ましい。これらの有機溶媒は単独で使用してもまたは2種以上併用してもよい。

【0020】また、前記ラジカル重合開始剤としては、一般のラジカル重合に用いられているいずれもが使用可能であり、例えば、過硫酸カリウムおよび過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩系重合開始剤；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルおよび2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ系重合開始剤；過酸化ベンゾイルおよびラウロイルパーオキシド等の有機過酸化化物；クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシドおよびジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等の有機ヒドロパーオキシド類からなる酸化剤と、ロンガリット、亜硫酸水素ナトリウムおよびアスコルビン酸等の還元剤との組み合わせによるレドックス系重合開始剤等を挙げることができる。重合開始剤の好ましい使用量は、単量体の合計量を基準にして0.1~5重量%である。

【0021】また、前記溶液重合では、得られる中和前共重合体の分子量調整のために、連鎖移動剤を重合系に適宜添加してもよく、連鎖移動剤としては、例えば、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-プロパンチオール、1-ブタンチオール、2-メチル-2-プロパンチオール、2-メルカプトエタノール、エチルメルカプトアセテート、チオフェノール、2-ナフタレンチオール、ドデシルメルカプトタンおよびチオグリセロール等を挙げることができる。

【0022】重合反応における重合温度は、10~150℃程度であるのが好ましく、60~100℃であるのがより好ましい。また、重合時間は1~100時間が適当であり、より好ましくは3~10時間である。

【0023】また、中和前共重合体はその数平均分子量が1,000~50万であることが好ましい。中和前共重合体の数平均分子量が1,000未満であると、耐水性または耐湿性に劣る恐れがあり、一方、50万を超えると高粘度となって中和前共重合体自体の製造が困難になる。

【0024】次に、上記により得られた中和前共重合体中のカルボキシル基の一部または全部を塩基により中和させる。中和に用いる塩基としては、沸点が110℃以下が好ましく、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンおよびアリルアミン等を挙げることができ、これらの中でもアンモニアが特に好ましい。中和に用いる塩基の沸点が110℃を超えると、粘着剤層の耐水性または耐湿性が劣る恐れがある。

【0025】前記中和におけるカルボキシル基の中和割合は、カルボキシル基の30モル%以上であることが好ましく、50モル%以上であることがより好ましい。カルボキシル基の中和量が30モル%未満であると、共重

合体(a)の界面活性能および水溶性が低下し易い。

【0026】また、前記中和においては、溶液重合などにより得られた中和前共重合体を、反応媒体から回収せずにそのまま反応媒体中に存在させた状態(特に有機溶媒中に溶解した状態)で、中和用の塩基を添加して行うのが操作が容易である点から好ましい。その際に、中和用の塩基を、水溶液として添加すると、カルボキシル基の中和が円滑に行われるのでより好ましい。

【0027】上記方法により得られた共重合体(a)は、中和処理を行った反応溶液から分離させて(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主とするラジカル重合性単量体の乳化重合に用いたり、あるいは、反応溶液から分離せずに、存在する有機溶媒を適当な方法(例えば減圧下)で除去して共重合体(a)の濃度が10~60重量%程度の水溶液または水性分散液の形態にし、その一部または全量を取り出して次の水性エマルジョンの乳化重合に用いることができる。乳化重合によって得られた中和前共重合体は、カルボキシル基を中和して反応媒体中に共重合体(a)を形成させた後、そのままの状態での水性エマルジョンの製造工程で用いることが好ましい。

【0028】次に、前記共重合体(a)の存在下に行う、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体の乳化重合について説明する。本発明における(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、必要に応じてこれと共重合し得る他のラジカル重合性単量体(以下これを「共重合性単量体」ということがある)を少量併用したものが好ましく用いられる。

【0029】(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が1~12である(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシルおよび(メタ)アクリル酸ラウリル等が挙げられ、これらの(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上を用いることができる。特に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとして、アルキル基の炭素数が4~9である(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上を主成分として用いるのが好ましい。

【0030】また、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の共重合性単量体も使用でき、該共重合性単量体

としては、スチレン、 α -メチルスチレンおよびビニルトルエン等のビニル芳香族系単量体；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸およびマレイン酸等の不飽和カルボン酸；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステルおよびマレイン酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートおよびポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有ビニル単量体；(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルおよびピバリン酸ビニル等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0031】前記共重合性単量体を用いる場合は、ラジカル重合性単量体の合計重量に基づいて、共重合性単量体の使用割合が40重量%以下であることが好ましい。共重合単量体の使用割合が40重量%を超えると、得られる粘着剤層の粘着性が不足しやすくなり、粘着性が発現しにくくなる恐れがある。また、(メタ)アクリル酸アルカリエステル系重合体のT_gは-30℃以下であり、T_gが-30℃よりも高いと加熱しても十分な粘着力が発現しない。

【0032】前記乳化重合は公知の乳化重合と同様に行うことができ、例えば、共重合体(a)の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を水性媒体中に均一に分散させ、重合開始剤を用いて乳化重合させることにより水性重合体エマルジョンを得ることができる。かかる乳化重合においては、共重合体(a)が界面活性剤(乳化剤)として機能するので、乳化重合時に界面活性剤などの使用量を通常の乳化重合の場合よりも少量とすることができ、所望により乳化剤は一切使用しないことも可能である。その結果、本発明における製造方法で得られる感熱粘着剤組成物は、通常の乳化重合によって得られる水性エマルジョンの場合と比較して耐水性および耐湿性に優れている。

【0033】重合開始剤としては、一般的に乳化重合に用いられている重合開始剤のいずれもが使用可能であり、例えば、前記共重合体(a)において説明した有機過酸化化物、無機過酸化化物およびアゾ系化合物等が挙げられる。重合開始剤の好ましい使用量は、単量体の合計量を基準にして0.1~5重量%である。

【0034】乳化重合において、得られる重合体の分子量の調節のために連鎖移動剤を使用してもよく、かかる連鎖移動剤としては、共重合体(a)において説明したメルカプト基を有する連鎖移動剤が好ましく用いられ

る。

【0035】また、重合反応における重合温度は、0～150℃程度であるのが好ましく、20～90℃であるのがより好ましい。また、その際の重合時間は1～24時間程度であるのが好ましく、3～8時間程度であるのがより好ましい。

【0036】乳重合に際して使用される(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体の量は、共重合体(a)部分と(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体の合計重量を基準として、共重合体(a)部分が5～50重量%となる量であることが好ましく、10～30重量%であることがより好ましい。共重合体(a)が5重量%未満であると、得られる粘着剤層の常温(25℃)での粘着力が大きくなり剥離処理(剥離紙や剥離剤による処理)が必要となる恐れがあり、一方、共重合体(a)部分の割合が50重量%を超えると、水性重合体エマルジョンから形成される粘着剤層のT_gが高くなり、加熱により発現する粘着性能が劣ったものになり易い。

【0037】本発明における製造方法により得られる感熱粘着剤組成物は、共重合体(a)と(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体からなる重合体部分〔以下これを「(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体部分」ということがある〕が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体部分がコアで共重合体(a)がシェルとなるコア/シェル構造を構成しているものと推測される。

【0038】前記感熱粘着剤組成物は、その用途に応じて、一般的な粘着剤に使用される消泡剤、界面活性剤、防カビ剤、香料、中和剤、粘着付与剤、増粘剤、レベリング調整剤、凍結防止剤、発泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、補強剤、充てん剤、顔料、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗ブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、可塑剤、滑剤、有機溶剤または着色剤等の1種または2種以上を含有していてもよい。

【0039】本発明の第2発明における感熱粘着シートは、適当な基材の一方または両方の面に、前記感熱粘着剤組成物を塗布し、それを適当な方法で乾燥することにより製造される。基材の種類は特に制限されず、用途に応じて種々のものを使用することができる。例えば、布、紙、皮革、木材、金属、ガラスおよび各種プラスチックなどからなるフィルムおよびシート、板ならびに発泡プラスチックシートなどを挙げることができる。また、前記プラスチックとしては、ポリエステル、ポリアミド、塩化ビニル系重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリウレタンなどを挙げることができる。さらに、基材の形状は、長尺体、所定の寸法に切断したもの(例えば方形、円形、楕円形、その他の形状にあらかじめ切断したもの)などのいずれであってもよい。

【0040】基材への感熱粘着剤組成物の塗布方法は特

に制限されず、例えば、ロールコーター塗布、スプレー塗布、流延塗布、ドクタープレート塗布およびハケ塗りなどの方法を用いて行うことができる。また、基材上に塗布した粘着剤組成物の乾燥に当たっては、最終的に得られる粘着シートにおいてその粘着剤層が常温で粘着性を発現しないような温度で加熱することが必要であり、乾燥温度は60℃以下が望ましい。

【0041】前記感熱粘着シートにおける粘着剤層の厚さは、用途などに応じて適宜調節することができるが、一般に、約1μm～1mm程度にしておくのが好ましく、それによって感熱粘着シートを被着体に貼着させるために加熱したときに、粘着剤層に良好な粘着性を発現させ得ることができる。

【0042】本発明の第2発明における感熱粘着シートは、JIS Z 0237に規定する180度ひきはがし法による温度25℃での粘着力が、30g/25mm以下程度という常温で粘着性を示さないかまたは常温における粘着力が極めて小さいので、その粘着剤層に対する剥離処理、例えば離型紙の張り合わせを施すことなく、通常の粘着性をもたない製品と同じように単にそのまま包装し、または包装せずに、保存、流通および販売することができる。勿論、必要により、例えば25℃での粘着力が3～30g/25mmである場合、粘着シートの用途によっては剥離処理を施して使用してもよい。

【0043】感熱粘着シートを被着体に貼着させるに当たっては、感熱粘着シートの粘着剤層を加熱するか、被着体側を加熱するか、または感熱粘着シートの粘着剤層と被着体の両方を加熱することによって、感熱粘着シートを被着体に貼着することができる。粘着剤層に粘着性を発現させるための加熱温度は、粘着剤組成物中に含まれる共重合体(a)に依存するが、70℃～120℃が好適である。120℃以上でも粘着性は発現するが、高速で粘着性能を発現するためには低い温度が好ましく、120℃以上では本発明の特徴が失われてしまう。

【0044】また、感熱粘着シートは、加熱だけでなく、加圧によっても粘着性が発現される場合もある。加圧によって粘着性を発現させる場合には、ボールペンを用いて筆記するときの筆圧程度の押圧力を感熱粘着シートに加えることによって、感熱粘着シートを被着体に貼着させることができる。さらに、加熱と加圧の両方を併用して感熱粘着シートに粘着性を発現させてもよい。

【0045】一旦被着体に貼着された感熱粘着シートは、温度が常温に戻ってもまたは押圧力を解除しても、その粘着性を失わずに、被着体に良好に貼着していて、そのまま自然に剥がれてしまうことがない。そして、被着体から感熱粘着シートを剥がしたいときには、汎用の粘着シートと同様に、手などで引っ張ることによって被着体から容易に剥がすことができ、その剥がしたものであるその粘着剤層が粘着性を保っているの、同じ被着体または別の被着体に再度貼着することができる。

【0046】前記感熱粘着シートを貼着できる被着体の素材や種類は特に制限されず、例えば、布、紙、皮革、木材、金属、ガラス、コンクリート、セラミック、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、スチレン系重合体およびゴム類などのいずれのものにも良好に貼着することができる。

【0047】

【実施例】以下に、本発明について合成例、実施例および比較例をあげて具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の各例において、特に断らない限り、「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。また、粘着シートの粘着力および耐水性は次に示す方法によって測定および評価を行った。

【0048】(1)粘着シートの粘着力：50 μ mの厚みのポリエステルフィルムに、乾燥後の塗膜の厚みが20 μ m～30 μ mとなるように粘着剤組成物を塗布し、50℃で5分間乾燥して粘着シートを作る。その粘着シートを幅25mm、長さ約250mmに切って試験片とした。試験片を(1)加熱することなくそのまま(25℃)、(2)80℃に1分間加熱した後に、(3)100℃に1分間加熱した後に、または(4)120℃に1分間加熱した後に、それぞれ試験板である研磨したステンレス板に貼り2Kgのゴムローラーを一往復して圧着し、30分後に300mm/minの引張速度で試験板に対する180℃引き剥がし粘着力をJIS Z 0237記載の粘着力測定方法に準じて測定した。

【0049】(2)粘着シートの耐水性：上記粘着シートを20℃の水中に24時間浸漬してその白化状態を肉眼で観察して、白化が生じなかった場合を○、わずかに白化した場合を△、明瞭に白化した場合を×として評価した。

【0050】＜合成例1＞[共重合体(a1)水溶液の調製]

(1)アクリル酸ブチル45部、メタクリル酸メチル40部、アクリル酸15部、ドデシルメルカプタン3部、およびメチルエチルケトン100部の混合液に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を溶解させ、攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えたフラスコに仕込み、窒素雰囲気下80℃で4時間加熱した後、さらに0.5部の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを投入し、同温度で5時間加熱し、固形分含量が50%の中和前共重合体(酸価97mg KOH/g共重合体)のメチルエチルケトン溶液を得た。

(2)上記(1)で得られた中和前共重合体のメチルエチルケトン溶液200部に、攪拌しながら20%アンモニア水を徐々に加えて中和前共重合体におけるカルボキシル基の中和を行って反応液のpHを7～8程度とした後、減圧下に温度50℃でメチルエチルケトンを除去した後、脱イオン水を添加して固形分を調整し、カルボキシル基の中和された共重合体(a)(固形分含量50%)の水溶液(pH7.7)を得た〔以下これを「共重合体(a1)水溶液」という〕。なお、この重合体の計算Tgは12℃であった。

【0051】＜合成例2＞[共重合体(a2)水溶液の調製]

(1)アクリル酸ブチル50部、スチレン35部、メタアクリル酸15部、ドデシルメルカプタン3部混合して単量体混合物を調製した。

(2)上記(1)で調製した単量体混合物に、ラウリル硫酸ナトリウム1部および脱イオン水40部を加えて、スリーワンモーターにより乳化させて、水性乳化分散体を調製した。

(3)合成例1と同様なフラスコに、脱イオン水50部および炭酸ナトリウム(中和剤)0.2部を添加し、窒素雰囲気下で内温を70℃に保ち、攪拌しながら過硫酸アンモニウム水溶液(過硫酸アンモニウム/脱イオン水=0.1部/0.9部)10部および上記(2)で調製した水性乳化分散体140部を3時間かけて滴下し、滴下後同温度でさらに2時間反応を継続させて重合を終了して、固形分含量が53%の中和前共重合体(酸価97mg KOH/g共重合体)の水分散液を得た。

(4)上記(3)で得られた中和前共重合体200部に、攪拌しながら20%アンモニア水を徐々に加えて中和前共重合体におけるカルボキシル基の中和を行って反応液のpHを7～8程度とした後、脱イオン水を添加して固形分を調整し、カルボキシル基の中和された共重合体(a)(固形分含量50%)の水溶液(pH7.7)を得た〔以下これを「共重合体(a2)水溶液」という〕。なお、この重合体の計算Tgは5℃であった。

【0052】＜合成例3～7＞後記表2に記載の単量体および中和用塩基を使用する以外は、合成例1と同様な方法により、共重合体(a3)～共重合体(a7)をそれぞれ合成した。なお、下記表2および表3では単量体を略号で示したが、略号とその内容は下記表1に示すとおりである。

【0053】

【表1】

略 号	単量体の種類
AA	アクリル酸
AN	アクリロニトリル
BA	アクリル酸ブチル
DM	ドデシルメルカプタン
HA	アクリル酸2-エチルヘキシル
HEMA	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル
MAA	メタクリル酸
MMA	メタクリル酸メチル
MPA	メルカプトヒロピオン酸
ST	スチレン

【0054】

【表2】

合成例	記号	中和前共重合体 単量体組成 (重量比)	中和後の共重合体 中和用塩基		
			T _g (°C)	種類	沸点 (°C)
1	a 1	MMA/BA/AA/DM=40/45/15/3	12	NH ₃	-34
2	a 2	ST/BA/MAA/DM=35/50/15/3	5	NH ₃	-34
3	a 3	MMA/BA/MAA/DM=20/60/20/3	-7	NH ₃	-34
4	a 4	MMA/BA/AA/MPA=15/65/20/3	-16	NH ₃	-34
5	a 5	ST/BA/MAA/DM=35/50/15/3	5	TEA	360
6	a 6	MMA/BA/AA/DM=15/75/10/2	-28	NH ₃	-34
7	a 7	MMA/BA/MAA/DM=45/40/15/4	22	NH ₃	-34

【0055】＜実施例1＞

(1) アクリル酸2-エチルヘキシル95部およびメタクリル酸2-ヒドロキシエチル5部を混合して単量体混合物を調製した。

(2) 攪拌機、温度計、コンデンサー、窒素導入管を備えたフラスコに、脱イオン水90部および合成例1で調製した共重合体(a1)水溶液40部を添加し、窒素雰囲気下で60℃に昇温した後、トープチルハイドロパーオキシドの10%水溶液5部、ロンガリット(商品名;ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート二水塩)の10%水溶液5部および上記で調製した単量体混合物100部を別供給で3時間かけて滴下した。滴下後同温度でさらに2時間反応を継続させて重合を終了して、固形分濃度が約50%の水性重合体エマルジョンを得た。

(3) 上記で得られた水性重合体エマルジョンから前記方法により粘着シートを作成し、粘着シートの粘着力および耐水性を前記方法で測定および評価した。結果を後記表4に示す。

【0056】＜実施例2＞

(1) アクリル酸ブチル25部、アクリル酸2-エチルヘキシル70部、アクリロニトリル5部を混合して単量体混合物を調製した。

(2) 合成例2で調製した共重合体(a2)水溶液40部と脱イオン水40部を上記で調製した単量体混合物と混合し、スリーワンモーターにより乳化させて水性乳化分散体を調製した。

(3) 実施例1と同様なフラスコに、脱イオン水50部および炭酸ナトリウム(中和剤)0.2部を入れ、窒素を吹き込みながら、フラスコの内温を70℃に保ち、攪拌しながら、過硫酸アンモニウム水溶液(過硫酸アンモニウム/脱イオン水=0.3部/9.7部)10部と、上記で調製した水性乳化分散体180部を3時間かけて滴下した後、さらに2時間反応を継続させて重合を終了して、固形分濃度が約50%の水性重合体エマルジョンを調製した。

(4) 上記で得られた水性重合体エマルジョンを用いて、実施例1と同様にして粘着シートを作成し、同様な測定および評価を行い、その結果を表4に示す。

【0057】＜実施例3～7および比較例1～2＞共重合体(a)および単量体を後記表3に示す割合で使用して、実施例1と同様に粘着シートを作成し、その粘着力および耐水性を同様な方法で測定および評価し、その結果を表4に示す。

【0058】＜比較例3＞

(1) アクリル酸ブチル25部、アクリル酸2-エチルヘキシル70部、アクリロニトリル5部を混合して単量体混合物を調製した。

(2) ラウリル硫酸ソーダ1部と脱イオン水40部を上記で調製した単量体混合物と混合し、スリーワンモーターにより乳化させて水性乳化分散体を調製した。

(3) 実施例1と同様なフラスコに、脱イオン水50部および炭酸ナトリウム(中和剤)0.2部を入れ、窒素を吹き込みながら、フラスコの内温を70℃に保ち、攪拌しながら、過硫酸アンモニウム水溶液(過硫酸アンモニウム/脱イオン水=0.3部/9.7部)10部と、上記(2)で調製した水性乳化分散体140部を3時間かけて滴下した後、さらに2時間反応を継続させて重合を終了して、固形分濃度が約50%の水性重合体エマル

ジョンを得た。

(4) 上記で得られた水性重合体エマルジョンから、実施例1と同様に粘着シートを作成し、その粘着力および耐水性を測定および評価し、結果を表4に示す。

【0059】<比較例4>

(1) 比較例3で得られた水性重合体エマルジョン200部に合成例1で得られた共重合体(a1)を40部加えて攪拌し水性重合体エマルジョンを調整した。

(2) 上記で製造した水性重合体エマルジョンを用いて、実施例1と同様にして粘着シートを作成し、その粘着力および耐水性を測定および評価し、結果を表4に示す。

【0060】

【表3】

	粘着剤層の組成 (重量比)
実施例1	a1/HA/HEMA=20/95/5
実施例2	a2/BA/HA/AN=20/25/70/5
実施例3	a3/BA/HA/AN=20/25/70/5
実施例4	a4/BA/HA/AN=20/25/70/5
実施例5	a1/BA/HA/AN=67/25/70/5
実施例6	a1/BA/HA/AN= 8/25/70/5
実施例7	a5/BA/HA/AN=20/25/70/5
比較例1	a6/BA/HA/AN=20/25/70/5
比較例2	a7/BA/HA/AN=20/25/70/5
比較例3	BA/HA/AN= 25/70/5
比較例4	a1/BA/HA/AN=20/25/70/5

【0061】

【表4】

	粘着力 (g/25mm)				耐水性
	加熱前	加熱後 (各1分間)			
		80℃	100℃	120℃	
実施例1	5以下	1400	1600	1700	○
実施例2	5以下	1200	1300	1300	○
実施例3	9	1300	1400	1500	○
実施例4	17	1500	1600	1700	○
実施例5	5以下	700	800	900	○
実施例6	16	1500	1600	1800	○
実施例7	5以下	1200	1300	1400	△
比較例1	800	1200	1300	1400	○
比較例2	5以下	5以下	100	700	○
比較例3	1300	1300	1300	1300	○
比較例4	5以下	1000	1300	1300	×

【0062】上記表4の結果から、本発明における感熱粘着シートは、JIS Z 0237記載の180度ひきはがし法による温度25℃での粘着力が20g/25

mm以下であり、常温では粘着性を示さないこと、一方、加熱すると良好な粘着性を発現し、感熱粘着シートとして有効に使用できることがわかる。

【0063】一方、比較例1に示す、T_gが-20℃よりも低い共重合体の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を乳化重合して得られた水性重合体エマルジョンからなる粘着シートの場合は、常温でも高い粘着性を既に有しており、感熱特性はない。

【0064】また、比較例2に示す、T_gが15℃よりも高い共重合体の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を乳化重合して得られた水性重合体エマルジョンからなる粘着シートの場合は、加熱しても十分な粘着力が発現しない。

【0065】また、比較例3の結果から、通常の界面活性剤を用いて(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を乳化重合して得られる水性重合体エマルジョンからなる粘着シートでは、その粘着剤層は常温でも既に粘着性を示し、その粘着性は加熱処理の前後で基本的に変わらない。

【0066】また、比較例4の結果から、通常の界面活性剤を用いて(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を乳化重合して得られる水性重合体エマルジョンと共重合体(a)を混合して得られる水性重合体エマルジョンからなる粘着シートにおいては耐水性が劣ることが明らかである。

【0067】

【発明の効果】本発明における製造方法により得られた感熱粘着剤組成物は、常温では粘着性を示さないかまたは粘着性を殆ど示さないもので、剥離紙の使用や基材裏面への剥離剤の塗布などのような粘着剤層に対する剥離処理を施す必要がなく、そのまま包装してまたは包装せずに、保存、流通および販売することができ、省資源、粘着シート製造時の工程の簡略化およびコストなどの点で極めて優れている。さらに、前記感熱粘着剤組成物は、低分子量の界面活性剤をほとんど含まないため、通常の乳化重合によって得られた粘着剤組成物に比較して、耐水性および耐湿性に極めて優れている。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C09J 151/00

識別記号

FI
C09J 151/00